

low thermal expansion prepregs prepn e.g. for PCB's - by filling inorganic particles into monofilament strand, impregnated resin varnish and drying

Patent Assignee: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD (MATW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9003217	A	19970107	JP 95151850	A	19950619	199711 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95151850 A 19950619

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9003217	A		8	C08J-005/24	

Abstract (Basic): JP 9003217 A

Prepn. of reinforcing material (A) comprises filling 1-30 pts.wt. inorganic particles (A1) with average particle size 1,000 nm or less into 100 pts. wt. of strand (A2) composed of monofilaments. (2) impregnating resin varnish (B) into (A) under 1-300 Torr, and (3) drying.

USE - (I) is useful as material for prepn. of composite materials e.g. PC substd.

ADVANTAGE - (I) gives composite materials having small coefficient of thermal expansion and good soldering resistance.

Dwg.0/1

Title Terms: LOW; THERMAL; EXPAND; PREPREG; PREPARATION; PCB; FILL; INORGANIC; PARTICLE; MONOFILAMENT; STRAND; IMPREGNATE; RESIN; VARNISH; DRY

Derwent Class: A85; L03; V04; X12

International Patent Class (Main): C08J-005/24

International Patent Class (Additional): B29B-011/16; B29B-015/14; B29K-105-06; C08J-005/10

File Segment: CPI; EPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3217

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/24			C 0 8 J 5/24	
B 2 9 B 11/16		9268-4F	B 2 9 B 11/16	
15/14		9268-4F	15/14	
C 0 8 J 5/10			C 0 8 J 5/10	
// B 2 9 K 105:06				

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-151850	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成7年(1995)6月19日	(72) 発明者	古森 清孝 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72) 発明者	田宮 裕記 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72) 発明者	野末 明義 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 成示 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 補強材に、無機粒子を含ませた後、樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥して製造するプリプレグの製造方法であって、熱膨張係数が小さくて、かつ、吸湿処理後の耐熱性に優れる複合材料を得ることのできる方法を提供する。

【構成】 補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、平均粒径1000nm以下の無機粒子を補強材100重量部に対して1~30重量部の割合で含ませると共に、以下の何れかの条件で補強材への樹脂ワニスの含浸を行う。①1~300 Torrの減圧条件下で行う。②樹脂ワニスに超音波振動を付与しながら含浸を行う。③樹脂ワニス中に浸漬した振動バネにより15~30Hzの振動を樹脂ワニスに付与しながら含浸を行う。④補強材を減圧脱泡処理した溶剤中に浸漬した後、さらに減圧脱泡処理した樹脂ワニス中に浸漬して、補強材に樹脂ワニスを含浸する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法において、前記補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、前記ストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子を前記補強材100重量部に対して1～30重量部の割合で含ませると共に、補強材への樹脂ワニスの含浸を1～300 Torrの減圧条件下で行うことを特徴とするプリプレグの製造方法。

【請求項2】 モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法において、前記補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、前記ストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子を前記補強材100重量部に対して1～30重量部の割合で含ませると共に、補強材への樹脂ワニスの含浸を樹脂ワニスに超音波振動を付与しながら行うことを特徴とするプリプレグの製造方法。

【請求項3】 モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法において、前記補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、前記ストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子を前記補強材100重量部に対して1～30重量部の割合で含ませると共に、補強材への樹脂ワニスの含浸を、樹脂ワニス中に浸漬した振動パネにより15～30Hzの振動を樹脂ワニスに付与しながら行うことを特徴とするプリプレグの製造方法。

【請求項4】 モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法において、前記補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、前記ストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子を前記補強材100重量部に対して1～30重量部の割合で含ませると共に、この無機粒子をストランドに含ませた補強材に樹脂ワニスを含浸するに際し、補強材を減圧脱泡処理した溶剤中に浸漬した後、さらに減圧脱泡処理した樹脂ワニス中に浸漬して、補強材に樹脂ワニスを含浸することを特徴とするプリプレグの製造方法。

【請求項5】 樹脂ワニスを含浸する前の補強材のストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子と共に、金属アルコキシドの反応生成物を含ませ、かつ、金属アルコキシドの反応生成物の含有量が前記無機粒子100重量部に対して20重量部以下であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれかに記載のプリプレグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、補強材に樹脂ワニスを

含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器に使用される材料の最近の動向として、小型化、軽量化と同時に、高速化、高密度化も実現しようとする試みがある。その目的達成のための一つの手段として、リードレスチップキャリア（LCC）の表面実装技術（SMT）が挙げられる。例えばアルミナのLCCをプリント回路基板に直接実装する場合、アルミナとプリント回路基板との熱膨張係数が異なると、接合部の半田に熱履歴によって亀裂が生じる。そのため、直接実装をする場合には、プリント回路基板の熱膨張係数をLCCの熱膨張係数（アルミナの場合7ppm/℃）にできるだけ近づけることが望ましい。さらに、シリコンのベアチップをリードレスで直接実装しようとする試みもあるが、そのためには、プリント回路基板の熱膨張係数をシリコンの熱膨張係数（3～4ppm/℃）にできるだけ近づけることが望ましい。

【0003】 本発明者らは、プリント回路基板の熱膨張係数を小さくするための手段として、特願平6-108816号において、モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材により樹脂が強化されてなる複合材料であって、ストランドに平均粒径1000nm以下の無機粒子が補強材100重量部に対して1重量部以上の割合で含まれている低熱膨張複合材料を提案している。しかし、この複合材料では、PCT処理等の吸湿処理後に半田試験を行うとふくれが生じる場合があることが判明した。この理由としては、ストランド中に無機粒子を含ませたことにより、ストランド中に樹脂が侵入しにくい隙間ができ、ポアが生じるためと考えられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に、平均粒径1000nm以下の無機粒子を含ませた後、前記補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥して製造するプリプレグの製造方法であって、熱膨張係数が小さくて、かつ、吸湿処理後の耐熱性に優れる複合材料を得ることのできるプリプレグを製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項1に係る発明のプリプレグの製造方法は、モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法において、前記補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、前記ストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子を前記補強材100重量部に対して1～30重量部の割合で含ませると共に、補強材への樹脂ワニスの含浸を1～300 Torrの減圧条件下で行うことを特徴とする。

【0006】請求項2に係る発明のプリプレグの製造方法は、モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法において、前記補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、前記ストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子を前記補強材100重量部に対して1～30重量部の割合で含ませると共に、補強材への樹脂ワニスの含浸を樹脂ワニスに超音波振動を付与しながら行うことを特徴とする。

【0007】請求項3に係る発明のプリプレグの製造方法は、モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法において、前記補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、前記ストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子を前記補強材100重量部に対して1～30重量部の割合で含ませると共に、補強材への樹脂ワニスの含浸を、樹脂ワニス中に浸漬した振動パネにより15～30Hzの振動を樹脂ワニスに付与しながら行うことを特徴とする。

【0008】請求項4に係る発明のプリプレグの製造方法は、モノフィラメントが集束されてなるストランドからなる補強材に樹脂ワニスを含浸し、次いで乾燥してなるプリプレグの製造方法において、前記補強材に樹脂ワニスを含浸する前に、前記ストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子を前記補強材100重量部に対して1～30重量部の割合で含ませると共に、この無機粒子をストランドに含ませた補強材に樹脂ワニスを含浸するに際し、補強材を減圧脱泡処理した溶剤中に浸漬した後、さらに減圧脱泡処理した樹脂ワニス中に浸漬して、補強材に樹脂ワニスを含浸することを特徴とする。

【0009】請求項5に係る発明のプリプレグの製造方法は、請求項1から請求項4までのいずれかに記載の製造方法において、樹脂ワニスを含浸する前の補強材のストランドに、平均粒径1000nm以下の無機粒子と共に、金属アルコキシドの反応生成物を含ませ、かつ、金属アルコキシドの反応生成物の含有量が前記無機粒子100重量部に対して20重量部以下であることを特徴とする。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における補強材としては、モノフィラメントが集束されてなるストランドからなるものが用いられる。モノフィラメントとしては、低熱膨張のものが好ましいが、特に限定はされない。モノフィラメントの素材は、特に限定するものではないが、ガラス（例えば、Eガラス、Dガラス、Qガラス、Sガラス、Tガラス等）やアラミド樹脂の1種又は複数種であることが好ましい。ストランドの長さについては、長繊維で用いてもよいし、短繊維で用いてもよい。補強材の形態としては、低熱膨張の観点から、樹脂含有量ができるだけ少なくすむような形態が好ましい。このような形態の補強材としては、特に限定

はされないが、マット、シート（例えば、クロス（平織、ななこ織等の織り方がある）等）、及びこれらの複合物等の繊維成形体等が例示される。上に挙げた補強材の中でも、ガラスクロスが特に好ましい。その理由は、クロス形状は緻密であるため樹脂含有量を低くできることや、フィラメントの連続性が高いことにより、複合材料の低熱膨張化に有効だからである。また、ガラスが好ましいのは、安価で、かつ、安定に長繊維を得ることができるからである。

【0011】補強材を構成するストランドに含ませる平均粒径1000nm以下の無機粒子は、それ自身、低熱膨張の材料である。その熱膨張係数は、特に限定されるわけではないが、10ppm/℃以下であることが好ましい。無機粒子の熱膨張係数が10ppm/℃より大きいと、複合材料の熱膨張係数がアルミナ（7ppm/℃）やシリコン（3～4ppm/℃）に比べて大きくなりすぎるからである。

【0012】ストランドに含ませる平均粒径1000nm以下の無機粒子の量は、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対して1～30重量部の範囲内であることが重要である。この量が1重量部未満であると、本発明の目的である熱膨張係数の小さい複合材料が得られず、また、上記無機粒子の量が補強材100重量部に対して30重量部を越えると、複合材料としたときの耐湿性が悪くなりやすいという問題が生じるからである。

【0013】無機粒子として平均粒径1000nm以下のものを用いる理由は、以下の通りである。ストランドを構成するモノフィラメントは、通常、数μmの太さであるため、モノフィラメント間の隙間はミクロンオーダーになるので、ストランドの内部まで無機粒子を容易に含ませるためには、その平均粒径が1μm（＝1000nm）以下であることが好ましいからである。さらに、このように平均粒径の小さい無機粒子は、水等を媒体とする処理液中で容易に単分散するので好ましい。

【0014】なお、前記無機粒子としては、平均粒径1～100nmのコロイド粒子がさらに好ましい。このような無機粒子は、その粒径がさらに小さいので、より狭いストランドの隙間にも入っていけるからである。しかし、コロイド粒子の平均粒径は、小さければ小さいほどよいわけではなく、1nm未満になると、コロイド粒子の比表面積が非常に大きくなるため、樹脂との界面制御が困難になるので、コロイド粒子の平均粒径の下限は1nmである。

【0015】平均粒径1000nm以下の無機粒子としては、特に限定されるわけではないが、熔融シリカや微粒子アルミナ等のサブミクロンオーダーの市販粒子等が好ましい。粒径のさらに小さい前記コロイド粒子としては、特に限定されるわけではないが、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等のゾル、超微粒子シリカ、超微粒子チタニア等が好ましい。これらのコロイド粒子の

中でもシリカが特に好ましい。その理由は、シリカは、容易に入手できる粒子の中では、熱膨張係数が低い

($0.55 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$) からである。上述した粒子以外にも、径の小さいボールを用いれば、ボールミル等の機械的粉碎によってもサブミクロン粒子やコロイド粒子を得ることができる。ここで、粉碎する材料は、低熱膨張材料であることが望まれるので、シリカガラス、Eガラス、Tガラス等のガラス、 β -スボジメンを析出させた結晶化ガラス、窒化ほう素、窒化珪素、ムライト、窒化アルミニウム、コーゼライト、チタン酸アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$)、 β -ユークリプタイト等の結晶が好ましい。

【0016】ストランドに含ませるものとしては、平均粒径 1000 nm 以下の無機粒子のみであってもよいが、無機粒子に加え、金属アルコキシドの反応生成物をも低熱膨張材として含ませることも可能である。金属アルコキシドは、アルコール等の溶媒に完全に溶解する。そのため、金属アルコキシドは、上記無機粒子と同様に、それを含む処理液を補強材に含浸させることにより、ストランドの内部まで容易に入っていくことができる性質を有している。なお、金属アルコキシドの反応生成物は、一般に連続相である無機膜を形成するため、本発明における平均粒径 1000 nm 以下の無機粒子とは異なるものである。

【0017】上記の金属アルコキシドとしては、特に限定するものではないが、シリコンアルコキシド、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、マグネシウムアルコキシド、リチウムアルコキシド等が好ましい。その理由は、これらの原料を用いれば、金属アルコキシドの反応生成物を容易に得ることができるからである。これらの、金属アルコキシドの中でも、シリコンアルコキシドがより好ましい。シリコンアルコキシドは、上記金属アルコキシドの中では、安価であり、安定性も高いとともに、その反応生成物であるシリカの熱膨張係数が低い($0.55 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$) からである。また、金属アルコキシドの反応生成物の含有割合については、特に限定するものではないが、無機粒子 100 重量部に対して、金属アルコキシドの反応生成物が 20 重量部以下の割合であることが好ましい。 20 重量部を越えると、複合材料としたときの耐湿性を損なう傾向が生じるからである。

【0018】補強材で強化される樹脂としては、特に限定されず、使用条件に応じて適宜選択されるが、例えば、エポキシ樹脂、イミド樹脂、フェノール樹脂、PP-O(ポリフェニレンオキサイド)樹脂、フッ素樹脂(例えば、ポリテトラフルオロエチレン等)、ポリエステル樹脂、ポリカーボネイト、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン及びこれらの各種変性樹脂等が挙げられる。これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0019】本発明では、補強材への樹脂ワニスの含浸の際に下記の4つの方法のうちの少なくとも1つの方法を施す。

① $1 \sim 300 \text{ Torr}$ の減圧条件下で行う。

②樹脂ワニスに超音波振動を付与しながら含浸を行う。

③樹脂ワニス中に浸漬した振動バネにより $15 \sim 30 \text{ Hz}$ の振動を樹脂ワニスに付与しながら含浸を行う。

④補強材を減圧脱泡処理した溶剤中に浸漬した後、さらに減圧脱泡処理した樹脂ワニス中に浸漬して、補強材に樹脂ワニスを含浸する。

【0020】

【作用】本発明において、補強材への樹脂ワニスの含浸の際に上記の①～④の4つの方法のうち少なくとも1つの方法を施すことは、補強材の内部、すなわちストランド中に樹脂を入り込ませ、ポアを減少する作用がある。そのために、本発明によれば、熱膨張係数が小さくて、かつ、吸湿処理後の耐熱性に優れる複合材料を得ることのできるプリプレグを製造することができるようになる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例と比較例を説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

【0022】(実施例1)コロイダルシリカ水溶液(日産化学工業社製、商品名スノーテックスOL、コロイダルシリカの平均粒径 45 nm 、コロイダルシリカ 20 重量%) 100 g をA液とした。

【0023】これとは別に、アミノシラン系カップリング剤(信越化学工業社製、品番KBM573) 2 g とエタノール 198 g とを 15 分間攪拌混合することにより、B液を得た。

【0024】Eガラスのななこ織りクロス(旭シェーベル社製、品番6777、AS450MV処理品、繊維径 $7 \mu\text{m}$ 、打ち込み密度(ストランド本数/ 25 mm):縦 37 本/ 25 mm ・横 68 本/ 25 mm)に、まずA液を含浸させた。その後、 1 分間室温で乾燥させた後、 180°C で 30 分間熱処理を行った。このコーティングの作業を2回繰り返した。その後、ガラスクロスにB液を含浸させ、室温で 1 分間乾燥した後、 110°C で 10 分間熱処理した。これにより、無機粒子を含んでいて、かつ、シラン系カップリング剤で表面処理済みのガラスクロスを得た。この場合の無機粒子を含ませる前の補強材(ガラスクロス) 100 重量部に対する平均粒径 1000 nm 以下の無機粒子の含有量を表1に示す。

【0025】その後エポキシ樹脂ワニスを、前記で得られた表面処理済みのガラスクロスに含浸させ、間隔 0.2 mm のロールで絞った後、 150°C で 5 分間乾燥し、プリプレグを得た。ここで樹脂ワニスの含浸は 20 Torr の減圧条件下で行った。次に、得られたプリプレグを4枚重ね、 170°C 、 $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の成形条件で 90 分間プレス成形して、基板(複合材料)を得た。得

られた基板（複合材料）中の樹脂成分の含有割合を表1に示す。

【0026】（実施例2）樹脂ワニスの含浸を、大気圧中で、かつ、47 KHzの超音波振動を樹脂ワニスに付与しながら行うようにしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板（複合材料）を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000 nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板（複合材料）中の樹脂成分の含有割合を表1に示す。

【0027】（実施例3）樹脂ワニスの含浸を、大気圧中で、かつ、樹脂ワニス中に浸漬した振動ばねの振動により、15 Hzの振動を樹脂ワニスに付与しながら行うようにしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板（複合材料）を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000 nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板（複合材料）中の樹脂成分の含有割合を表1に示す。

【0028】（実施例4）実施例1と同様の操作で無機粒子を含んでいて、かつ、シラン系カップリング剤で表面処理済みのガラスクロスを得た。

【0029】その後、下記に述べるように図1の工程図に示した方法で、エポキシ樹脂ワニスを、前記で得られた表面処理済みのガラスクロスに含浸、乾燥して、プリプレグを得た。次に、得られたプリプレグを4枚重ね、170℃、30 kg/cm²の成形条件で90分間プレス成形して、基板（複合材料）を得た。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000 nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板（複合材料）中の樹脂成分の含有割合を表1に示す。

【0030】ここで、プリプレグの作製方法を図1の工程図を参照しながら説明する。真空ポンプ10を備える溶剤減圧釜2を用いて20 Torrで30分間減圧脱泡処理した溶剤1（ジメチルホルムアミド）を溶剤含浸槽3に満たし、別の真空ポンプ10を備える樹脂ワニス減圧釜5を用いて20 Torrで30分間減圧脱泡処理した樹脂ワニス6（実施例1で使用したものと同組成のエポキシ樹脂ワニス）をキッスロール含浸槽7及び樹脂ワニス槽8に満たしておき、基材4（上記の表面処理済みのガラスクロス）に溶剤含浸槽3中の溶剤1を含浸し、次いでキッスロール含浸槽7中の樹脂ワニス6をキッスロールにより含浸させ、次いで樹脂ワニス槽8中の樹脂ワニス6を含浸させ、次いでスクイズロール9で絞った後、150℃で5分間乾燥して、プリプレグを得た。なお、図1には溶剤1及び樹脂ワニス6を循環する循環経路も示している。

【0031】（実施例5）エタノール22.5 gと金属アルコキシドであるテトラエトキシシラン0.52 gをよく混合した後、これに、コロイダルシリカ水溶液（日

産化学工業社製、商品名スノーテックスOL、コロイダルシリカの平均粒径45 nm、コロイダルシリカ20重量%）75 gを加え、さらに15分間攪拌して得られた液をA液として使用した以外は、実施例1と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板（複合材料）を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000 nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板（複合材料）中の樹脂成分の含有割合を表1に示す。

【0032】（実施例6）エタノール22.5 gと金属アルコキシドであるテトラエトキシシラン0.52 gをよく混合した後、これに、コロイダルシリカ水溶液（日産化学工業社製、商品名スノーテックスOL、コロイダルシリカの平均粒径45 nm、コロイダルシリカ20重量%）75 gを加え、さらに15分間攪拌して得られた液をA液として使用したことと、樹脂ワニスの含浸を、大気圧中で、かつ、47 KHzの超音波振動を樹脂ワニスに付与しながら行うようにしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板（複合材料）を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000 nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板（複合材料）中の樹脂成分の含有割合を表1に示す。

【0033】（実施例7）エタノール22.5 gと金属アルコキシドであるテトラエトキシシラン0.52 gをよく混合した後、これに、コロイダルシリカ水溶液（日産化学工業社製、商品名スノーテックスOL、コロイダルシリカの平均粒径45 nm、コロイダルシリカ20重量%）75 gを加え、さらに15分間攪拌して得られた液をA液として使用したことと、樹脂ワニスの含浸を、大気圧中で、かつ、樹脂ワニス中に浸漬した振動ばねの振動により、15 Hzの振動を樹脂ワニスに付与しながら行うようにしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板（複合材料）を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000 nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板（複合材料）中の樹脂成分の含有割合を表2に示す。

【0034】（実施例8）エタノール22.5 gと金属アルコキシドであるテトラエトキシシラン0.52 gをよく混合した後、これに、コロイダルシリカ水溶液（日産化学工業社製、商品名スノーテックスOL、コロイダルシリカの平均粒径45 nm、コロイダルシリカ20重量%）75 gを加え、さらに15分間攪拌して得られた液をA液として使用したことと、樹脂ワニスの含浸を、図1の工程図に示した方法で、実施例4と同様にして行った以外は、実施例1と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板（複合材料）を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000 nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板

(複合材料)中の樹脂成分の含有割合を表2に示す。

【0035】(実施例9)実施例1ではA液のコーティングの作業を2回繰り返し行ったが、この実施例9ではA液のコーティングの作業を1回だけ行うようにして、補強材100重量部に対する平均粒径1000nm以下の無機粒子の含有量を実施例1とは異なるようにした。その他の操作は、実施例1と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板(複合材料)を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板(複合材料)中の樹脂成分の含有割合を表2に示す。

【0036】(比較例1)樹脂ワニスの含浸を、大気圧中で行うようにしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板(複合材料)を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板(複合材料)中の樹脂成分の含有割合を表2に示す。

【0037】(比較例2)樹脂ワニスの含浸を、大気圧中で行うようにしたこと以外は、実施例9と同様の操作を行って、プリプレグ及び基板(複合材料)を作製した。この場合の、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板(複合材料)中の樹脂成分の含有割合を表2に示す。

【0038】実施例1～9及び比較例1～2における、無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000nm以下の無機粒子の含有量と得られた基板(複合材料)中の樹脂成分の含有割合は以下のようにして求めた。

【0039】無機粒子を含ませる前の補強材の面積当たりの重量を予め計量しておく。そして、補強材に含有させた平均粒径1000nm以下の無機粒子(コロイダシリカ)の重量は、無機粒子を含ませた後の補強材の重量を計量し、その値から、予め求めておいた無機粒子を含

ませる前の補強材の重量を差し引いて求める。得られた数値から無機粒子を含ませる前の補強材100重量部に対する平均粒径1000nm以下の無機粒子の含有量を算出して求める。なお、金属アルコキシド(テトラエトキシシラン)を無機粒子(コロイダシリカ)と併用した場合は、金属アルコキシドの反応生成物の量を、A液に含まれていた金属アルコキシドが完全に加水分解すると仮定し、A液の仕込み量より算出し、無機粒子を含ませた後の補強材の重量と、予め求めておいた無機粒子を含ませる前の補強材の重量を差し引いて求めた値から、さらに金属アルコキシドの反応生成物の量を差し引いて補強材に含有させた無機粒子(コロイダシリカ)の重量を求めるようにした。

【0040】得られた基板(複合材料)中の樹脂成分の含有割合は、無機粒子を含ませ、かつ、表面処理を施した後の補強材の面積当たりの重量と基板の面積当たりの重量を計量し、これらの計量値を基にして基板の重量から補強材の重量を差し引く方法で求めた。

【0041】また、実施例1～9及び比較例1～2で得られた基板(複合材料)について、吸湿処理後の半田耐熱試験を下記のようにして行った。まず、試料を134℃3気圧の飽和水蒸気中に1時間さらした(PC T処理)後、直ちに260℃の半田浴中に60秒間浸漬し、ふくれが生じるかどうかを調べた。ふくれが生じなかった場合には○、ふくれが発生した場合は×として、得られた結果を表1及び表2に示した。

【0042】また、実施例1～9及び比較例1～2で得られた基板(複合材料)について、ガラスクロス縦糸方向及び横糸方向の熱膨張係数をそれぞれTMA(Thermomechanical Analyzer)で測定し、表1及び表2にその結果を示した。この熱膨張係数の測定は、5℃/分の昇温速度で室温から155℃まで行い、40～80℃の熱膨張係数の値を求めた。

【0043】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
補強材（ガラスクロス）100重量部に対する無機粒子の含有量（重量部）	19	19	19	19	18	19
基板中の樹脂成分の含有割合（重量%）	29	29	29	29	29	29
吸湿処理後の半田耐熱性の試験結果	○	○	○	○	○	○
熱膨張係数 （ppm/℃）	縦糸 方向	9.4	9.5	9.6	9.4	9.3
	横糸 方向	10.7	10.4	10.5	10.6	10.5

【0044】

【表 2】

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2
補強材（ガラスクロス）100重量部に対する無機粒子の含有量（重量部）	19	17	11	19	11
基板中の樹脂成分の含有割合（重量%）	29	29	36	29	36
吸湿処理後の半田耐熱性の試験結果	○	○	○	×	×
熱膨張係数 （ppm/℃）	縦糸 方向	9.5	9.4	11.0	9.3
	横糸 方向	10.4	10.7	11.9	10.8

【0045】表1及び表2の結果から、本発明の実施例では、熱膨張係数が小さくて、かつ、吸湿後の半田耐熱性の優れた基板が得られていることが確認できた。

【0046】

【発明の効果】請求項1～請求項5に係るプリプレグの製造方法では、平均粒径1000nm以下の無機粒子を含有している補強材への樹脂ワニスを含浸の際に下記の4つの方法のうちの少なくとも1つの方法を施す。

- ①1～300Torrの減圧条件下で行う。
- ②樹脂ワニスに超音波振動を付与しながら含浸を行う。
- ③樹脂ワニス中に浸漬した振動バネにより15～30Hzの振動を樹脂ワニスに付与しながら含浸を行う。

④補強材を減圧脱泡処理した溶剤中に浸漬した後、さらに減圧脱泡処理した樹脂ワニス中に浸漬して、補強材に樹脂ワニスを含浸する。

【0047】従って、請求項1～請求項5に係るプリプレグの製造方法によれば、熱膨張係数が小さくて、かつ、吸湿処理後の耐熱性に優れる複合材料を得ることができるプリプレグを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の一実施例における工程を説明するための、簡略工程図である。

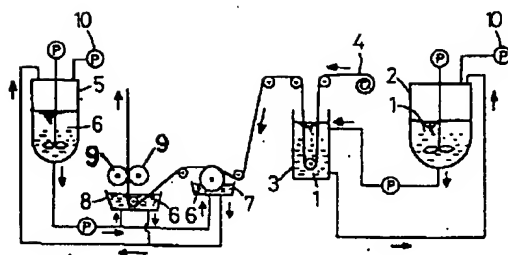
【符号の説明】

1 溶剤

- 2 溶剤減圧釜
- 3 溶剤含浸槽
- 4 基材
- 5 樹脂ワニス減圧釜
- 6 樹脂ワニス

- 7 キスロール含浸槽
- 8 樹脂ワニス槽
- 9 スクイズロール
- 10 真空ポンプ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山河 清志郎
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株
式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.